

NOVEL ETHYLENIC COPOLYMER AND PRODUCTION THEREOF

Patent Number: JP63137907
Publication date: 1988-06-09
Inventor(s): OMAE TADAYUKI; others: 05
Applicant(s): SUMITOMO CHEM CO LTD; others: 01
Requested Patent: JP63137907
Application Number: JP19860285153 19861129
Priority Number(s):
IPC Classification: C08F210/02; C08F220/28
EC Classification:
Equivalents: JP1920959C, JP6049735B

Abstract

PURPOSE: To obtain a novel copolymer having excellent permanent antistatic properties while holding ready moldability, high strength and elongation, flexibility as well as chemical resistance, by copolymerizing a mixture containing ethylene, epsilon-caprolactone-modified vinyl monomer, etc., under specific condition.

CONSTITUTION: A mixture containing 40-97wt.% ethylene, 60-3wt.% epsilon- caprolactone-modified vinyl monomer expressed by formula I [R1 is H or alkyl; R2 is C_mH_{2m} (m>=2); n is 0.3-5 on the average] and 0-40wt.% one or more other ethylenically unsaturated monomers, e.g. methyl acrylate, vinyl acetate, etc., in the presence of a radical polymerization initiator, e.g. diethyl peroxide, 2-tert-butylazo-3-cyanobutane, etc., under condition of 100-300 deg.C temperature under 500-3,000kg/cm² pressure to afford the aimed copolymer having 0.1-500g/10min melt index (JIS K6760).

Data supplied from the esp@cenet database - I2

⑪ 公開特許公報 (A)

昭63-137907

⑤Int.Cl.

C 08 F 210/02
220/28

識別記号

M J R
MML
1 0 1

庁内整理番号

8319-4J
8620-4J

⑩公開 昭和63年(1988)6月9日

審査請求 未請求 発明の数 2 (全7頁)

⑤発明の名称 新規エチレン共重合体およびその製造方法

⑩特願 昭61-285153

⑩出願 昭61(1986)11月29日

⑦発明者	大前 忠行	千葉県市原市姉崎海岸5の1 住友化学工業株式会社内
⑦発明者	間下 健太郎	千葉県市原市姉崎海岸5の1 住友化学工業株式会社内
⑦発明者	山口 登	千葉県市原市姉崎海岸5の1 住友化学工業株式会社内
⑦発明者	岡田 満幸	千葉県市原市姉崎海岸5の1 住友化学工業株式会社内
⑦発明者	中西 道夫	埼玉県新座市大和田5-12-19
⑦発明者	三保 卓也	広島県大竹市玖波6-8-2
⑦出願人	住友化学工業株式会社	大阪府大阪市東区北浜5丁目15番地
⑦出願人	ダイセル化学工業株式会社	大阪府堺市鉄砲町1番地
⑩代理人	弁理士 諸石 光潔	外1名

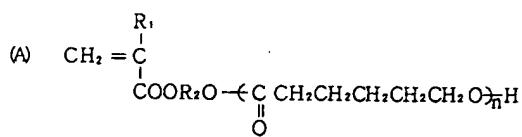
明細書

1. 発明の名称

新規エチレン共重合体およびその製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) エチレン単位を40~97重量%, 一般式(A)で示される1種または2種以上の ϵ -カブロラクトン変性ビニルモノマー単位を60~3重量%, および他の1種または2種以上のエチレン性不飽和单量体単位を0~40重量%含有し, 溶融指数(JIS K6760)が0.1~500gr/10分であることを特徴とする新規エチレン共重合体。

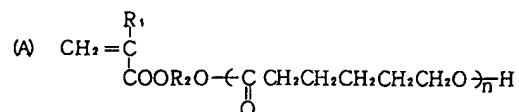


(ここで R_1 はHまたはアルキル基, R_2 は CmH_{2m} , m は2以上の整数, n は平均0.3~5の数である。)

(1)

(2) エチレン性不飽和单量体単位がアクリル酸メチル, アクリル酸エチル, メタクリル酸メチル, 酢酸ビニルからなる群より選ばれた单量体である特許請求の範囲第1項記載の新規エチレン共重合体。

(3) エチレンが40~97重量%, 一般式(A)で示される1種または2種以上の ϵ -カブロラクトン変性ビニルモノマーが60~3重量%, および他の1種または2種以上のエチレン性不飽和单量体を0~40重量%含む混合物をラジカル性重合開始剤の存在下で500~3,000Kg/cm²の圧力, および100~300℃の温度の条件下で共重合させることを特徴とする新規エチレン共重合体の製造方法。



(ここで R_1 はHまたはアルキル基, R_2 は CmH_{2m} , m は2以上の整数, n は平均0.3~5の数である。)

-57-

(2)

(4) エチレン性不飽和単量体がアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸メチル、酢酸ビニルからなる群より選ばれた単量体である特許請求の範囲第3項記載の新規エチレン共重合体の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

＜産業上の利用分野＞

本発明は、新規なエチレン共重合体およびその製造方法に関する。

さらに詳しくは、本発明はエチレンと ϵ -カプロラクトン変性ビニルモノマーとの共重合体および高圧ラジカル重合方式による該共重合体の製造方法に関するものである。

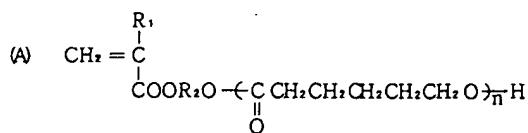
＜従来の技術＞

ポリエチレンおよび各種エチレン共重合体は、易成形性であり、高い強伸度有し、可とう性、耐薬品性を有するなどすぐれた特性があり、包装用フィルムや成形品として各種用途に広く用いられている。しかしながら、帶電し易いために、ほこり、塵埃等の付着により外観の汚れが

(3)

般式(A)で示される1種または2種以上の ϵ -カプロラクトン変性ビニルモノマー単位を60～3重量%、および他の1種または2種以上のエチレン性不飽和単量体単位を0～40重量%含有し、溶融指数(JIS K6760)が0.1～500 gr/10分であることを特徴とする新規エチレン共重合体に関するものである。

更には、エチレンが40～97重量%、一般式(A)で示される1種または2種以上の ϵ -カプロラクトン変性ビニルモノマーが60～3重量%、および他の1種または2種以上のエチレン性不飽和単量体を0～40重量%含む混合物をラジカル性重合開始剤の存在下で500～3,000 kg/cm²の圧力および100～300℃の温度の条件下で共重合させることを特徴とする新規エチレン共重合体の製造方法に関するものである。



(5)

生じたり、また蓄積した静電気による人体への影響(電撃ショック)、火花放電等の問題点を有している。

このため、ポリエチレンおよび各種エチレン共重合体に帶電防止剤として非イオン界面活性剤、アニオン界面活性剤、カチオニン界面活性剤および両性界面活性剤を添加し、帶電防止性の改良が計られている。しかし、帶電防止剤を添加したものでは帶電防止性の持続性、および、フィルムや成形品の表面のペトツキが生じ、滑り性が悪くなる等の問題点がある。

＜発明が解決しようとする問題点＞

本発明の目的は、かかる問題点を解決し、永久帶電防止性にすぐれるエチレンと ϵ -カプロラクトン変性ビニルモノマー、および場合により、その他のエチレン性不飽和単量体とからなる新規エチレン共重合体およびその製造方法を提供することにある。

＜問題点を解決するための手段＞

本発明はエチレン単位を40～97重量%、一

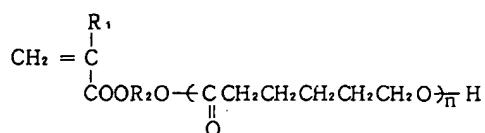
(4)

(ここでR₁はHまたはアルキル基、R₂はC_mH_{2m}、mは2以上の整数、nは平均0.3～5の数である。)

以下、本発明の内容を詳細に説明する。

本発明に用いられる ϵ -カプロラクトン変性ビニルモノマー単位は、

一般式(A)



で表わされ、R₁としてはH又はアルキル基、より好ましくはH又はCH₃、R₂としてはC_mH_{2m}(mは2以上の整数、より好ましくは2,3又は4)、nとしては0.3～5の数が例示される。具体的にはヒドロキシエチル(メタ)アクリレートの ϵ -カプロラクトン付加物などを挙げることができる。

ϵ -カプロラクトン変性ビニルモノマーは、ハロゲン化第1スズ等の触媒の存在下で、ヒド

ロキシアルキル(メタ)アクリル酸エステルと
ミーカブロラクトンを反応温度80~150℃で反
応させることにより製造される。

ミーカブロラクトン変性ビニルモノマーは、
帯電防止性や親水性をエチレン共重合体に付与
する。ミーカブロラクトン変性ビニルモノマー
単位の含有量は3~60重量%，好ましくは5~
60重量%，さらに好ましくは、15~50重量%
が適当である。含有量が3重量%以下であると
上記特徴を得ることが困難となる。また、含有
量が60重量%以上であると、じん性、可とう性
を欠く低分子量共重合体の生成量が増加して好
ましくない。

本発明において用いられる他のエチレン性不
飽和単量体単位としては、アクリル酸メチル、
メタクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリ
ル酸ノーブチル、アクリル酸グリシルおよび
メタクリル酸グリシル等のエチレン性不飽
和カルボン酸エステル、酢酸ビニルおよびプロ
ピオン酸ビニル等のエチレン性ビニルエステル、
(7)

できるが、好ましい圧力は700~2,500kg/cm²で
ある。温度は一般に100~300℃で行うことが
できるが、好ましい温度は150~250℃である。
圧力が500kg/cm²以下または温度が100℃以下
であると、いずれも重合反応速度、転化率が著
しく低下すると共に、多量の重合開始剤を必要
とするために工業的に不利であり、またときに
じん性、可とう性を欠く低分子物を生成するこ
とがあり好ましくない。また圧力3,000kg/cm²
以上の高圧または温度300℃以上の高温におい
ては重合操作は困難になり、安全な運転を期待
することはできない。本発明による方法としては
バッチ式、半連続式または連続式などの方法
を採用することができる。

共重合反応を開始させるためのラジカル性重
合開始剤は採用する重合条件下でラジカルを発
生する開始剤を意味するものであって、酸素、
-O-O-結合または-N=N-結合をもつ化
合物などを包含する。このような触媒としては
酸素、過酸化水素、過酸化物、アゾ化合物など

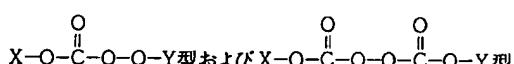
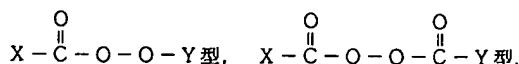
(9)

アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、無水
マレイン酸およびフマル酸等のエチレン性不飽
和カルボン酸などがあげられる。なかでも好ま
しいものはアクリル酸メチル、メタクリル酸メ
チル、アクリル酸エチル、アクリル酸ノーブチ
ルおよび酢酸ビニルである。特に好ましいもの
は、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メ
タクリル酸メチルおよび酢酸ビニルである。
エチレン性不飽和単量体の含有量は0~40重量
%，好ましくは0~30重量%，さらに好ましく
は0~20重量%である。

一方、本発明のエチレン共重合体を製造する
方法は、エチレンを40~97重量%，一般式(4)
で示されるミーカブロラクトン変性ビニルモノ
マーを3~60重量%および、他のエチレン性不
飽和単量体を0~40重量%の割合で含有する混
合物をラジカル性重合開始剤の存在下で一定条
件下に共重合させる方法に係るものである。

該エチレン共重合体を製造するための共重合
反応は、500~3,000kg/cm²の圧力で行うことが
(8)

が良くそのうちでも一般式 X-O-O-Y型、



(式中、Xはアラルキル基およびその誘導体基、
アリール基、アルキル基など、Yはアリール基
およびその誘導体基、アラルキル基、アルキル
基、水素などで、XとYとが同一であっても異
なってもよい。)で示される過酸化物およびア
ゾ化合物が特に有効である。具体的な例示化合物
としては、ジエチルバーオキサイド、第三ブチ
ルヒドロバーオキサイド、ジ第三ブチルバーオ
キサイド、ジクミルバーオキサイド、第三ブチ
ルバーオキシベンゾエート、第三ブチルバーオ
キシアセテート、第三ブチルバーオキシ-2-
エチルヘキサノエート、第三ブチルバーオキシ
ビバレート、2-エチルヘキサノイルペルオキ
サイド、ビバリルバーオキサイド、イソブロビ
ルバーオキシジカルボホートのような有機過酸

-59-

(10)

化物およびアズビスイソブチロニトリル、アズビス-2,2-ジフェニルアセトニトリル、1-第三ブチルアゾー-1-シアノシクロヘキサン、2-第三ブチルアゾー-2-シアノプロパン、2-第三ブチルアゾー-2-シアノブタンのようなアゾ化合物などの1種又は2種以上の混合物があげられる。

使用量はエチレン100万重量部に対して5~3,000重量部である。

重合変性剤は必要に応じて用いられるが、適宜普通のものが用いられる。たとえばエタン、プロパン、プロピレン、ブテン-1、イソブテン、ヘキサンおよびヘブタンなどがとくに有効に使用できる。

使用量はエチレン100重量部に対して0.1~10重量部である。

溶融指数は0.1~500 $\text{g}/10\text{分}$ 、好ましくは1.0~300 $\text{g}/10\text{分}$ となるように重合変性剤で調整される。溶融指数が0.1 $\text{g}/10\text{分}$ 以下であると、加工性が低下し工業的に不利である。ま

(11)

<実施例>

次に本発明を実施例により説明するが、本発明はこれらにより限定されるものではない。

実施例1

内容積2リットルの攪拌式オートクレーブ型連続反応器を用いて、第1表に示すごとくエチレンを15.9kg/hr、 ϵ -カブロラクトンを平均1.5モルに付加したヒドロキシエチルメタクリレートの80重量%メタノール溶液を0.57kg/hr、重合開始剤としてターシャルブチルバーオキシビラレートの0.4重量%イソバラフィン溶液を570 g/hr の割合で連続的に供給し、重合圧力1700kg/cm²、重合温度175°Cで共重合体を製造した。

得られたエチレン共重合体は、第1表のごとく溶融指数(JIS K6760)1.3 $\text{g}/10\text{分}$ 、固有粘度(135°C、テトラリン)0.85dL/g、 ϵ -カブロラクトンを平均1.5モル付加したヒドロキシエチルメタクリレート(以下Bコモノマーと呼ぶ)を使用した。共重合条件および得られたエチレン共重合体の性質を第1表に示す。

(13)

た溶融指数が500 $\text{g}/10\text{分}$ 以上であると低分子量物のブリード等の問題が生じるなど好ましくない。

また、本発明において、得られた共重合体の固有粘度(135°C、テトラリンによる測定)は、0.5~1.0dL/gである。固有粘度が0.5dL/g未満では低分子量物のブリード等の問題が生じ、また、1.0dL/gを超えると加工性が低下し好ましくない。好ましくは、0.55~0.85dL/gである。

本発明のエチレン共重合体は、成形品、フィルム、被覆および接合剤に適しており、特に帶電防止性、吸湿性の点ですぐれている。また他のポリオレフィンにブレンドして有用なポリオレフィン組成物を提供する。

本発明のエチレン共重合体およびそれを用いたポリオレフィン組成物に対し必要に応じて安定剤、顔料、充填剤およびその他の添加剤を混合することができる。

(12)

であった。

また、このエチレン共重合体をキシレンに溶解しメタノールで再沈・洗浄したものの溶融指数は0.9 $\text{g}/10\text{分}$ 、Aコモノマー含有量は40重量%であり、実質的にほとんどがエチレンとの共重合体であることが明らかである。

本エチレン共重合体を100mT-ダイ成形機により300ミクロンのシートを作り、成形直後および1ヶ月後の表面固有抵抗(23°C、50%の恒温恒湿室中)を、東亜電波(製)SM-10E型超絶縁計を用い印加電圧10Vで評価した結果を第2表に示す。

実施例2

実施例1のAコモノマーに代えて、 ϵ -カブロラクトンを平均3モル付加したヒドロキシエチルメタクリレート(以下Bコモノマーと呼ぶ)を使用した。共重合条件および得られたエチレン共重合体の性質を第1表に示す。

また、このエチレン共重合体をキシレンに溶解しメタノールで再沈・洗浄したものの溶融指

-60-

(14)

数は 18 % / 10 分, B コモノマー含有量は 21 重量 % であり, 実質的にほとんどがエチレンとの共重合体であることが明らかである。

本エチレン共重合体を実施例 1 と同様に加工し, 評価した結果を第 2 表に示す。

実施例 3

実施例 1 の A コモノマーおよび他のエチレン性不饱和单量体としてメタクリル酸メチル(以下 MMA と呼ぶ)を使用した。共重合条件および得られたエチレン共重合体の性質を第 1 表に示す。

このエチレン共重合体を実施例 1 と同様に加工し, 評価した結果を第 2 表に示す。

比較例 1

A コモノマーを用い, 実施例 1 と同様に共重合反応を行い評価した結果を第 1 表および第 2 表に示す。

比較例 2, 3

ポリエチレン(住友化学工業株式会社(製):
スミカセン[®] L705)およびMMA 含有量30重量
(15)

%, 溶融指数 9.1 % / 10 分のエチレン共重合体を用い, 実施例 1 と同様に評価した結果を第 2 表に示す。

＜発明の効果＞

以上述べた如く, 本発明によれば, 永久帯電防止性にすぐれたエチレンとミーカプロラクトン変性ビニルモノマー, および場合により, その他のエチレン性不饱和单量体とからなる新規エチレン共重合体およびその製造方法を提供することができる。

本発明のエチレン共重合体は, ポリエチレン本来の易成形性, 高い強伸度, 可とう性および耐薬品性を保持しつつ,すぐれた帯電防止効果を有するものである。また, 長期にわたって帯電防止効果が保持されるために, 従来の帯電防止されたポリエチレンに比べてその応用範囲は極めて大きい。

(16)



第 1 表

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1
共重合条件	エーカプロラクトン変性ビニルモノマー	Aコモノマー 1) 供給量 (Kg/hr)	Aコモノマー 0.57	0.30	Aコモノマー 0.47
	エチレン性不飽和单量体	種類 2) 供給量 (Kg/hr)	—	—	MMA —
	エチレン供給量 (Kg/hr)	—	—	0.25	—
平均反応温度	重合圧力 (Kg/cm ²)	15.9	16.1	16.2	17.0
	平均反応温度 (℃)	1700	1710	1700	1700
	ラジカル性重合開始剤	種類 3) 供給量 (g/hr)	175 TBPP 570	185 TBPP 520	180 TBPP 0.5 0.2
生成共重合体	重合変性剤の種類および量 (Kg/hr)	n-ヘプタン 0	n-ヘプタン 1.56	n-ヘプタン 0.93	n-ヘプタン 1.20
	エチレン: エーカプロラクトン変性ビニルモノマー : エチレン性不飽和单量体 (重量%)	58:42:0	78:22:0	45:35:20	98:2:0
	溶融指數 (g/10min)	1.3	22	8.2	18
固有粘度 (d _e /g)		0.85	0.69	0.75	0.70

1) Aコモノマー: エーカプロラクトンを平均 1.5 モル付加したヒドロキシエチルメタクリレート (80重量%メタノール溶液)
Bコモノマー: エーカプロラクトンを平均 3.1 モル付加したヒドロキシエチルメタクリレート (同上)

2) MMA: メチルメタクリレート

3) TBPP: ターシャルブルバーオキシビペレート (0.4重量%ソバラフィン溶液)

(17)

第 2 表

	表面固有抵抗 (オーム)	
	成形直後	1ヶ月経過後
実施例 1 (再沈品)	9.1×10^{10}	8.2×10^{10}
	1.4×10^{10}	1.4×10^{10}
実施例 2 (再沈品)	7.5×10^{15}	7.4×10^{10}
	7.5×10^{15}	7.9×10^{10}
実施例 3	6.3×10^{11}	6.1×10^{11}
比較例 1	10^4 以上 ¹⁾	10^4 以上 ¹⁾
〃 2	〃	〃
〃 3	〃	〃

(注) 1) 本装置では測定範囲外である。

(18完)